

8、W 1588-02

POLYOLEFIN MICRO-POROUS FILM

Patent number: JP2002321323
Publication date: 2002-11-05
Inventor: ADACHI MICHİYUKI; NISHIMURA YOSHIFUMI
Applicant: ASAHI KASEI CORP
Classification:
- **international:** B32B27/32; B32B5/32; H01M2/16
- **european:**
Application number: JP20010126337 20010424
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2002321323

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyolefin micro-porous film which is excellent in a safety characteristic and film strength.

SOLUTION: A micro-porous film having polyethylene and polypropylene as essential components is laminated and unified with a polyethylene micro-porous film. Thus, high safety and strength are provided by using this separator, especially it is useful for a separator for a small and high capacity type non-aqueous electrolyte battery in recent years.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-321323

(P2002-321323A)

(43) 公開日 平成14年11月5日 (2002. 11. 5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
B 3 2 B 27/32		B 3 2 B 27/32	E 4 F 1 0 0
5/32		5/32	5 H 0 2 1
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	L 5 H 0 2 9
// H 0 1 M 10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-126337 (P2001-126337)

(22) 出願日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 安達 理行

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成株式
会社内

(72) 発明者 西村 佳史

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成株式
会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン製微多孔膜

(57) 【要約】

【課題】 安全性特性及び膜強度に優れたポリオレフィン製微多孔膜を提供すること。

【解決手段】 ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分とする微多孔膜と、ポリエチレン微多孔膜を積層一体化すること。

【効果】 本発明のセパレーターを使用すれば、高い安全性及び強度が得られるため、特に、近年の小型高容量型の非水電解液系電池用セパレーターとして有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分とする微多孔膜A、ポリエチレン微多孔膜Bを積層一体化させたことを特徴とするポリオレフィン製微多孔膜。

【請求項2】 微多孔膜Aを構成するポリエチレンが超高分子量ポリエチレンであることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン製微多孔膜。

【請求項3】 請求項1又は2記載のポリオレフィン製微多孔膜からなることを特徴とする非水電解液系電池用セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高強度且つ安全性特性に優れたポリオレフィン製微多孔膜であり、非水電解液系電池用セパレーターとして有用であり、特に小型高容量のリチウムイオン2次電池用セパレーターとして有用である。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン2次電池のような、非水溶媒系の電解液を使用した電池のセパレーターには従来よりポリエチレンやポリプロピレンといったポリオレフィン製の微多孔膜が使用されてきた。ポリオレフィン製のセパレーターは耐薬品性が高いことに加えて、130～160℃の温度では熔融して孔を閉塞するシャットダウン機能を有するため、電池中で異常反応が生じて電池が高温になった場合にシャットダウンにより電池反応を停止させ、電池温度が異常に上昇するのを防ぐ安全性素子の役割も兼ね備えている。

【0003】このシャットダウン機能の観点では、融点の低いポリエチレン製のセパレーターが有利であるが、高温での形状維持性を考慮した場合には、ポリプロピレン製のセパレーターが有利である。従って、シャットダウン特性と高温での形状維持特性を両立させる目的で、従来よりポリエチレンとポリプロピレンをブレンドしたり、ポリエチレン製の微多孔膜とポリプロピレン製の微多孔膜を積層するような技術が開示されてきた。

【0004】一方で、近年電子機器の小型軽量化及び多機能化に伴い、電池の小型軽量化及び高容量化が加速し、セパレーターには安全性機能及び強度を維持しながらの薄膜化が求められるようになってきたが、従来の技術では薄膜化した場合にも十分な安全性機能と強度を保つことが困難である。例えば、ポリエチレンとポリプロピレンのブレンドでは、非相溶性のポリマー同士のブレンドのため、機械強度や伸度の低下といった問題が生じ易く、薄膜化を考慮した場合不利である。加えて、特にポリプロピレンの割合が多いとシャットダウンが不完全になる危険性があり、薄膜化してポリマー量が減った場合や大孔径化した場合は、さらにその危険性が高くなることが考えられる。ポリエチレン製微多孔膜とポリブ

ロピレン製微多孔膜を積層する技術においては、シャットダウン温度を低くするためには低融点のポリエチレンを使用する必要がある、強度的に不利である。

【0005】即ち、低温シャットダウンと高強度化の両立が困難であり、薄膜化にとっては不利である。特開平9-241411号及び特開平10-316781号には、ポリエチレンとポリプロピレンをブレンドして作製したフィルムとポリプロピレンで作製したフィルムの積層物を延伸して微多孔膜を作製する技術が開示されているが、やはり低温シャットダウンと高強度化の両立が困難であり、薄膜化にとっては不利である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】安全性機能及び膜強度に優れ、特に非水電解液系電池用セパレーターに適した積層微多孔膜の提供。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような課題に鑑みて鋭意検討した結果、本発明者らはポリエチレンとポリプロピレンを必須成分とする微多孔膜と、ポリエチレン微多孔膜を積層することで、薄膜化しても十分な安全性機能と強度が得られることを知見した。即ち本発明は、下記の通り。

(1) ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分とする微多孔膜A、ポリエチレン微多孔膜Bを積層一体化させたポリオレフィン製微多孔膜。

(2) 微多孔膜Aを構成するポリエチレンが超高分子量ポリエチレンであることを特徴とする(1)記載のポリオレフィン製微多孔膜。

(3) (1)又は(2)記載のポリオレフィン製微多孔膜からなる非水電解液系電池用セパレーター。

【0008】積層膜の少なくとも1枚をポリエチレン単体膜とし、シャットダウン機能を負わせることで、良好なシャットダウン特性が得られ、加えてポリエチレンとポリプロピレンのブレンド膜で高温での耐破膜特性が得られる。さらに、ポリエチレンとポリプロピレンのブレンド膜において、超高分子量ポリエチレンを使用すれば高い膜強度が得られるため、薄膜化した際の強度維持に有利である。且つ、ポリプロピレンがブレンドされていることで、溶融体の粘度が下がり、成形加工し易くなるなどの利点もある。

【0009】微多孔膜Aに関しては、ポリプロピレン含量は、破膜温度及び膜強度の観点から、3～50wt%が好ましく、より好ましくは5～20wt%である。本発明の微多孔膜の安全性機能において、シャットダウン温度は、電池安全性の観点から140℃以下が好ましく、より好ましくは135℃以下である。破膜温度は、電池安全性の観点から150℃以上が好ましく、より好ましくは160℃以上である。

【0010】本発明の微多孔膜の強度に関して、突刺強度は、電極活物質による破膜防止の観点から2.5N/

25 μm 以上であることが好ましく、より好ましくは2.9N/25 μm 以上、さらに好ましくは3.9N/25 μm 以上である。本発明の微多孔膜の他の物性に関しては、膜厚は5～50 μm が好ましく、さらに好ましくは5～20 μm である。機械強度及び電極間の絶縁の完全性の点から5 μm 以上、小型電池のセパレーターとしての適性から50 μm 以下が好ましい。気孔率は20～70%が好ましく、さらに好ましくは30～50%である。電池セパレーターとして使用した場合に電池内部の抵抗が高くなることを防止する点から20%以上、機械強度の点から70%以下が好ましい。透気度は50～1000 sec/100cc/25 μm が好ましく、より好ましくは50～500 sec/100cc/25 μm 、さらに好ましくは50～300 sec/100cc/25 μm である。機械強度の点で50 sec/100cc/25 μm 以上、透過性能の点から1000 sec/100cc/25 μm 以下が好ましい。

【0011】さらに、より安全性特性に優れた微多孔膜であるためには、シャットダウン時に収縮して内部短絡を起こさないように横方向の収縮率や収縮応力が小さいことが好ましい。具体的には、シャットダウン温度以下での横方向の最大収縮率は50%以下であることが好ましく、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは30%以下である。シャットダウン時の収縮で電極が露出し、短絡することを防止する観点から最大収縮率は50%以下が好ましい。さらに、収縮率が低いことに加えて収縮力が低ければ安全性機能にとってより好ましい。収縮力が低ければ、正極と負極からの圧着力で、収縮を防ぐことができる可能性がある。具体的には、シャットダウン温度以下での横方向の最大収縮応力は590 kPa以下であることが好ましく、より好ましくは490 kPa以下、さらに好ましくは390 kPa以下である。

【0012】本発明の微多孔膜の製造方法としては、例えば微多孔膜A及びBを別々に作製した後、カレンダーロール等を通して熱延伸しながら貼り合わせる方法や、多層ダイを使用して、共押出法によりダイスから出た時点で貼り合わせる方法等がある。積層形態は、積層後のカール防止を考慮すると、A/Bの二枚積層よりもA/B/A型或いはB/A/B型の3枚積層型が好ましい。微多孔膜A及びBの作製法としては、湿式法又は乾式法があるが、超高分子量ポリエチレンの使用を考慮すると湿式法が好ましい。湿式法には、ポリオレフィン樹脂と有機液状物を先端にT-ダイを装着した2軸押出機にて溶押出機中で溶融混練し、T-ダイからシート状に押出し成形した後で有機液状物を抽出除去し多孔化する方

$$\text{最大収縮応力} = \{ \text{最大収縮荷重} / (3 \times T) \} \times 100 \times 9.8 \times 10000 \quad (1)$$

T: サンプル厚み (μm)

【0015】4. 最大収縮率

ステンレスのフレーム(外形=60mm×60mm、内形=40mm×40mm)に縦方向の両端のみをクリップにてサンプルを固定。固定後のサンプルの大きさは縦方向×横方向=50

* 法、及びポリオレフィン樹脂、有機液状物、無機フィラーを先端にT-ダイを装着した2軸押出機にて溶押出機中で溶融混練し、T-ダイからシート状に押出し成形した後で有機液状物及び無機フィラーを抽出除去し多孔化する方法がある。いずれの方法においても、多孔化する前か後又は多孔化の前後において縦方向又は横方向のどちらか一方或いは縦横両方向に延伸処理をしても良い。

【0013】本発明にて使用されるポリエチレンの種類としては、密度が0.94 g/ccを超えるような高密度ポリエチレン、密度が0.93～0.94 g/ccの範囲の中密度ポリエチレン、密度が0.93 g/ccより低い低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンが挙げられ、それらを単独で使用しても、或いは混合物として使用してもよい。本発明にて使用されるポリプロピレンの種類としては、ホモポリマー及びエチレン成分と共重合させたコポリマーが挙げられ、それらを単独で使用しても、或いは混合物として使用してもよいが、ポリエチレンとの混合性を考慮すると、ホモポリマーよりもコポリマーの方が好ましい。コポリマーとしては、エチレンプロピレンランダムコポリマーやブロックコポリマーが挙げられる。さらに、膜強度や高温時の耐熱性を考慮するとメルトインデックスは1 g/10min以下のものが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、以上の発明内容を実施例にて更に詳細に具体的に説明するが、本発明の実施態様は、下記の実施例に限定されるものではない。本発明のポリオレフィン製微多孔膜の諸特性は次の試験方法にて評価した。

1. 膜厚 (μm)

30 ダイヤルゲージ(尾崎製作所:PEAKOCK No. 25)にて評価した。

2. 透気度 (sec/100cc)

JIS P8117に準拠し、東洋精機製B型ガーレー式デンスメーターを用い、表線目盛り0～100まで要する時間をストップウォッチで測定した。

3. 最大収縮応力 (Pa)

熱機械的分析装置(セイコー電子工業製TMA120)にて、サンプル長(TD)×サンプル幅=10mm×3mm

40 初期荷重1.2g

昇温速度10°C/min

の条件にて測定。収縮応力曲線において最大収縮荷重

(g)を求め、下記の(1)式より、最大収縮応力を算出した。

$$\text{最大収縮応力} = \{ \text{最大収縮荷重} / (3 \times T) \} \times 100 \times 9.8 \times 10000 \quad (1)$$

mm×40mm。固定した状態で、所定温度のオープン中に30分間放置後、横方向の最短部の長さを測定し、以下の(2)式にて収縮率を算出。

収縮率(%) = { (加熱前の横方向の長さ(40mm) - 加熱後の横方向の最短部の長さ) / 加熱前の横方向の

長さ)×100

5. 気孔率 (%)

$$\text{気孔率} = \{1 - (10000 \times M / \rho) / (X \times Y \times T)\} \times 100 \quad (1)$$

(1) 式中、T: サンプル厚み (μm)、M: サンプル質量 (g)

ρ: 樹脂の密度 (0.95 g/cc)

6. 突刺強度 (N)

(株) カトーテック社製のハンディー圧縮試験器 KES-G5 型に、直径 1 mm、先端の極率半径 0.5 mm の針を装着し、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、針の移動速度 0.2 cm/sec で突刺試験を行った。

【0016】7. 孔閉塞温度 (°C)、破膜温度 (°C)

孔閉塞温度: 図 1 (A) ~ (C) に孔閉塞温度の測定装置の概略図を示す。図 1 (A) は測定装置の構成図である。1 は微多孔膜であり、2 A 及び 2 B は厚さ 10 μm の Ni 箔、3 A 及び 3 B はガラス板である。4 は電気抵抗測定装置 (安藤電気 LCR メーター AG4311) であり、Ni 箔 (2 A、2 B) と接続されている。5 は熱電対であり温度計 6 と接続されている。7 はデータコレクターであり、電気抵抗測定装置 4 及び温度計 6 と接続されている。8 はオープンであり、微多孔膜を加熱する。

【0017】さらに詳細に説明すると、微多孔膜 1 には規定の電解液が含浸されており、図 1 (B) に示すように Ni 箔 2 A 上に MD のみテフロン (登録商標) テープで止められた形で固定されている。Ni 箔 2 B は図 1 (C) に示すように 15 mm×10 mm の部分を残してテフロンテープでマスキングされている。Ni 箔 2 A と Ni 箔 2 B を微多孔膜 1 を挟むような形で重ね合わせ、さらにその両側からガラス板 3 A、3 B によって 2 枚の Ni 箔を挟み込む。2 枚のガラス板は市販のクリップではさむことにより固定する。

【0018】図 1 (A) に示した装置を用い、連続的に温度と電気抵抗を測定する。なお、温度は $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度にて昇温させ、電気抵抗値は 1 kHz の交流にて測定する。孔閉塞温度とは微多孔膜 1 の電気抵抗値が 1000 Ω に達する時の温度と定義する。さらに温度が上昇し、孔閉塞した膜が破膜し、再度電気抵抗値が 1000 Ω に達する時の温度を破膜温度と定義する。

【0019】なお、規定の電解液とは下記の通りである。

電解液: 1 mol/リットルの LiBF₄ 及び 0.5 wt % のリン酸トリオクチルを含む炭酸プロピレン/炭酸エチレン/γ-ブチラクトン = 25/25/50 体積 % の混合有機溶媒。

8. 粘度平均分子量 (M_v)

溶剤 (デカリン) を用い、測定温度 135 °C にて極限粘度 [η] を測定し、(1) 式により M_v を算出した。

$$[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} M_v^{0.67} \quad (1)$$

9. 重量平均分子量

*

* X cm×Y cm のサンプルを切り出し、下記 (1) 式により算出した。

GPC 測定 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により求めた。

機器: WATERS 150-GPC

カラム: Shodex GPC AT-807/S 1本

Tosoh TSK-GEL QMH6-HT 2本

溶媒: 1、2、4-トリクロロベンゼン

温度: 140 °C

流量: 1 ml/min

インジェクション量: 500 μリットル

溶解条件: 160 °C 2.5 時間 濃度 0.05 %

キャリブレーションカーブ: ポリスチレンの標準資料を測定し、ポリエチレン換算定数 (0.48) を使用し、3 次で計算。

10. メルトインデックス (MI)

ASTM D1238 に準拠して測定した。

【0020】

20 【実施例 1】・微多孔膜 A の作製

重量平均分子量 30 万の高密度ポリエチレン (HDPE) 38.8 wt %、メルトインデックス (MI) 1.0 g/10min のポリプロピレン (PP) 1.2 wt %、流動パラフィン 60 wt % を先端に T-ダイを装着した押出機で熔融混練した後押し出して、厚さ 1300 μm のシートを作成した。このシートを縦横同時に延伸し、厚さ 20 μm のシートを作製した。このシートをメチルエチルケトン (MEK) 中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ 18 μm の微多孔膜 A を作製した。

・微多孔膜 B の作製

HDPE 45 wt %、流動パラフィン 55 wt % を先端に T-ダイを装着した押出機で熔融混練した後押し出して、厚さ 1300 μm のシートを作成した。このシートを縦横同時に延伸し、厚さ 20 μm のシートを作製した。このシートをメチルエチルケトン (MEK) 中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ 18 μm の微多孔膜 B を作製した。

【0021】・積層微多孔膜の作製

40 A/B/A の形態に 3 枚積層し、110 °C に加熱された数本のロールを通して縦方向に 3 倍延伸し、その後 122 °C に加熱された数本のロールを通して熱処理を行い 3 枚積層した縦延伸膜を作製した。続いて、縦延伸膜を 118 °C に加熱されたテンターにて横方向に 2 倍延伸し、続いて同テンター内の 128 °C に加熱された領域にて熱処理しながら 1.8 倍まで強制的に緩和させて厚さ 15 μm の A/B/A 型の 3 枚積層微多孔膜を作製した。得られた微多孔膜の物性を表 2 及び表 3 に示すが、シャットダウン温度が低く、破膜温度が高く、かつ突刺強度が高い微多孔膜となっている。

50

【0022】

【実施例2】・微多孔膜Aの作製

粘度平均分子量200万の超高分子量ポリエチレン(UHPE)24wt%、PP16wt%、流動パラフィン60wt%を先端にT-ダイを装着した押出機で熔融混練した後押し出して、厚さ1300μmのシートを作成した。このシートを縦横同時に延伸し、厚さ20μmのシートを作製した。このシートをメチルエチルケトン(MEK)中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ18μmの微多孔膜Aを作製した。

・微多孔膜Bの作製

HDPE31.5wt%、MI0.8q/10minの直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)13.5wt%、流動パラフィン55wt%を先端にT-ダイを装着した押出機で熔融混練した後押し出して、厚さ1300μmのシートを作成した。このシートを縦横同時に延伸し、厚さ20μmのシートを作製した。このシートをメチルエチルケトン(MEK)中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ16μmの微多孔膜Bを作製した。

【0023】・積層微多孔膜の作製

A/B/Aの形態に3枚積層し、105℃に加熱された数本のロールを通して縦方向に2.5倍延伸し、その後120℃に加熱された数本のロールを通して熱処理を行い3枚積層した縦延伸膜を作製した。続いて、縦延伸膜を115℃に加熱されたテンターにて横方向に2倍延伸し、続いて同テンター内の125℃に加熱された領域にて熱処理しながら1.8倍まで強制的に緩和させて厚さ17μmのA/B/A型の3枚積層微多孔膜を作製した。得られた微多孔膜の物性を表2及び表3に示すが、シャットダウン温度が低く、破膜温度が高く、かつ突刺強度が高い微多孔膜となっている。

【0024】

【実施例3】・微多孔膜Aの作製

実施例2記載の微多孔膜Aに同じ。

・微多孔膜Bの作製

HDPE22.5wt%、LLDPE22.5wt%、流動パラフィン55wt%を先端にT-ダイを装着した押出機で熔融混練した後押し出して、厚さ1300μmのシートを作成した。このシートを縦横同時に延伸し、厚さ20μmのシートを作製した。このシートをメチルエチルケトン(MEK)中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ16μmの微多孔膜Bを作製した。

・積層微多孔膜の作製

A/B/Aの形態に3枚積層し、102℃に加熱された数本のロールを通して縦方向に2.5倍延伸し、その後118℃に加熱された数本のロールを通して熱処理を行い3枚積層した縦延伸膜を作製した。続いて、縦延伸膜を115℃に加熱されたテンターにて横方向に2倍

延伸し、続いて同テンター内の123℃に加熱された領域にて熱処理しながら1.8倍まで強制的に緩和させて厚さ17μmのA/B/A型の3枚積層微多孔膜を作製した。得られた微多孔膜の物性を表2及び表3に示すが、シャットダウン温度が低く、破膜温度が高く、かつ突刺強度が高い微多孔膜となっている。

【0025】

【実施例4】・微多孔膜Aの作製

UHPE24wt%、HDPE8wt%、PP8wt%、流動パラフィン60wt%を先端にT-ダイを装着した押出機で熔融混練した後押し出して、厚さ1300μmのシートを作成した。このシートを縦横同時に延伸し、厚さ20μmのシートを作製した。このシートをメチルエチルケトン(MEK)中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ18μmの微多孔膜Aを作製した。

・微多孔膜Bの作製

実施例2記載の微多孔膜Bに同じ。

・積層微多孔膜の作製

20 A/B/Aの形態に3枚積層し、105℃に加熱された数本のロールを通して縦方向に2.5倍延伸し、その後120℃に加熱された数本のロールを通して熱処理を行い3枚積層した縦延伸膜を作製した。続いて、縦延伸膜を115℃に加熱されたテンターにて横方向に2倍延伸し、続いて同テンター内の125℃に加熱された領域にて熱処理しながら1.8倍まで強制的に緩和させて厚さ17μmのA/B/A型の3枚積層微多孔膜を作製した。得られた微多孔膜の物性を表2及び表3に示すが、シャットダウン温度が低く、破膜温度が高く、かつ突刺強度が高い微多孔膜となっている。

【0026】

【実施例5】・微多孔膜Aを作製する原料組成

UHPE24wt%、HDPE8wt%、PP8wt%、流動パラフィン60wt%。

・微多孔膜Bを作製する原料組成

HDPE31.5wt%、LLDPE13.5wt%、流動パラフィン55wt%。

・積層微多孔膜の作製

40 先端に3層共押出用T-ダイを装着した2台の押出機で各々A、B組成の原料を熔融混練した後押し出して、厚さ1300μmのA/B/A型のシートを作製した。このシートを縦横同時に延伸し、厚さ20μmのシートを作製した。このシートをメチルエチルケトン(MEK)中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ16μmの微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表2及び表3に示すが、シャットダウン温度が低く、破膜温度が高く、かつ突刺強度が高い微多孔膜となっている。

【0027】

50 【比較例1】実施例1記載の微多孔膜Aの物性を表2及

び表3に示す。シャットダウン温度が低く、破膜温度は高いが、突刺強度が低い微多孔膜となっている。

【0028】

【比較例2】実施例2記載の微多孔膜Aの物性を表2及び表3に示す。破膜温度、突刺強度は高いが、シャットダウン温度も高く、安全性機能上好ましくない微多孔膜となっている。

【0029】

【比較例3】UHPE20wt%、HDPE10.8wt%、LLDPE8wt%、PP1.2wt%、流動パラフィン60wt%を先端にT-ダイを装着した押出機で熔融混練した後押し出して、厚さ1300μmのシートを作成した。このシートを縦横同時に延伸し、厚さ20μmのシートを作製した。このシートをメチルエチルケトン(MEK)中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ17μmの微多孔膜Aを作製した。

【0030】得られた微多孔膜の物性を表1及び表2に示すが、シャットダウン温度が高く、突刺強度の低い微多孔膜となっている。

【0031】

【比較例4】・ポリエチレン微多孔膜の作製

UHPE20wt%、HDPE10wt%、LLDPE10wt%、流動パラフィン60wt%を先端にT-ダイを装着した押出機で熔融混練した後押し出して、厚さ1300μmのシートを作成した。このシートを縦横同時に延伸し、厚さ20μmのシートを作製した。このシ

＊ートをメチルエチルケトン(MEK)中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ17μmの微多孔膜を作製した。

・ポリプロピレン微多孔膜の作製

PP40wt%、流動パラフィン60wt%を先端にT-ダイを装着した押出機で熔融混練した後押し出して、厚さ1300μmのシートを作成した。このシートを縦横同時に延伸し、厚さ20μmのシートを作製した。このシートをメチルエチルケトン(MEK)中に浸漬し流動パラフィンを抽出除去した後で乾燥させて、厚さ17μmの微多孔膜を作製した。

【0032】・ポリエチレン微多孔膜とポリプロピレン微多孔膜の積層

PP/PE/PPの形態に3枚積層し、108℃に加熱された数本のロールを通して縦方向に2.5倍延伸し、その後120℃に加熱された数本のロールを通して熱処理を行い3枚積層した縦延伸膜を作製した。続いて、縦延伸膜を115℃に加熱されたテンターにて横方向に2倍延伸し、続いて同テンター内の125℃に加熱された領域にて熱処理しながら1.8倍まで強制的に緩和させて厚さ18μmのPP/PE/PP型の3枚積層微多孔膜を作製した。得られた微多孔膜の物性を表2及び表3に示すが、シャットダウン温度が高く、突刺強度も低い微多孔膜となっている。実施例および比較例の微多孔膜の積層形態、ポリマー組成等を表1に示す。

【0033】

【表1】

	積層形態	作製法	ポリマー組成 / wt%
実施例1	A/B/A	張り合わせ	微多孔膜A: HDPE/PP=97/3 微多孔膜B: HDPE=100
実施例2	A/B/A	張り合わせ	微多孔膜A: HDPE/PP=60/40 微多孔膜B: HDPE/LLDPE=70/30
実施例3	A/B/A	張り合わせ	微多孔膜A: UHPE/PP=60/40 微多孔膜B: HDPE/LLDPE=50/50
実施例4	A/B/A	張り合わせ	微多孔膜A: UHPE/HDPE/PP=60/20/20 微多孔膜B: HDPE/LLDPE=70/30
実施例5	A/B/A	共押し出し	微多孔膜A: UHPE/HDPE/PP=60/20/20 微多孔膜B: HDPE/LLDPE=70/30
比較例1	単層膜	—	HDPE/PP=97/3
比較例2	単層膜	—	UHPE/PP=60/40
比較例3	単層膜	—	UHPE/HDPE/LLDPE/PP=50/27/20/3
比較例4	PP/PE/PP	張り合わせ	PE膜: UHPE/HDPE/LLDPE=50/25/25 PP膜: PP=100

【0034】

【表2】

	シャット ダウン温度 ℃	破膜温度 ℃	突刺強度 N/25μm
実施例1	137	160	2.6
実施例2	137	170	3.2
実施例3	130	170	3.9
実施例4	134	170	3.7
実施例5	134	170	3.7
比較例1	137	160	2.4
比較例2	145	170	2.8
比較例3	141	160	2.6
比較例4	141	170	2.5

【0035】

* * 【表3】

	膜厚 μm	気孔率 %	透気度 $\text{sec}/100\text{cc}$ $/25\mu\text{m}$	横方向 最大収縮率 %	横方向 最大収縮応力 kPa
実施例1	15	50	150	39	390
実施例2	17	45	350	42	480
実施例3	17	40	400	45	460
実施例4	17	45	350	42	480
実施例5	16	45	350	42	480
比較例1	18	50	150	40	390
比較例2	18	50	150	38	470
比較例3	17	47	300	41	420
比較例4	18	46	310	41	420

【0036】

【発明の効果】本発明の積層微多孔膜は、安全性機能及び膜強度に優れ、とりわけ非水電解液系電池用セパレーターとして有用である。

【図面の簡単な説明】

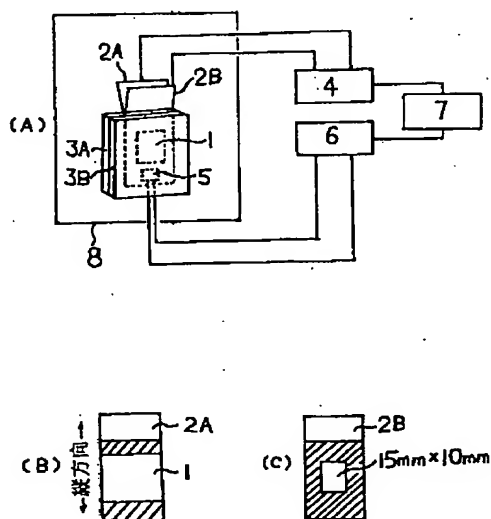
【図1】孔閉塞温度を測定する装置の構成を示す全体概略図であり、(A)は孔閉塞温度を測定する装置の全体概略図、(B)は(A)のニッケル(Ni)箔(2A)面での断面図、(C)は(A)のNi箔(2B)面での断面図である。

※【符号の説明】

- 1 : 微多孔膜
- 2A、2B : Ni箔
- 3A、3B : ガラス板
- 4 : 電気抵抗測定装置
- 5 : 熱電対
- 6 : 温度計
- 7 : データコレクター
- 8 : オープン

※

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AK04A AK04B AK05A AK05B
AK05C AK07A AL05A AL05C
BA02 BA03 BA06 BA16 DJ00A
DJ00B EH17 EJ37 GB41
JA08A JK01
5H021 AA06 BB01 BB05 BB11 CC04
EE04
5H029 AJ11 AJ12 CJ02 CJ03 CJ05
CJ06 DJ04 EJ12

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox